

П. А. Гуревич, А. С. Чаговец, А. Б. Сазонов,
М. А. Богородская

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ-137 НА СИЛЬНОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: селективность катионообменной сорбции цезия-137, сильнокислотные катиониты.

Исследованы основные характеристики ионного обмена на сульфокатионитах из щелочных и солевых растворов однозарядных металлов. Показано, что значение постоянной обменной емкости при сорбции из щелочных растворов на сульфокислотных катионитах КУ-2 и NRW-100 устанавливается менее чем за 2 мин; при сорбции из солевых растворов на отечественном катионите КУ-2 равновесие устанавливается за 5 мин, при использовании NRW100 – 2 мин. Значения констант ионного обмена из водных растворов нитратов не превышают 1,3. Использование смешанной шихты позволяет реализовать полную обменную емкость катионитов за счет необратимости процесса. В статических условиях определены коэффициенты разделения для пар ионов цезий-литий (натрий, калий). В условиях динамического ионного обмена показана предпочтительная сорбция цезия-137 по отношению к другим щелочным металлам.

Keywords: cesium-137, ion-exchange selectivity, strongly acidic cationites.

The basic ion exchange characteristics for alkali and salt solutions of monovalent metals on sulphocationites are studied. It is found that the value of the constant exchange capacity for the sorption from alkaline solutions on the sulfonic acid cation exchangers KU-2 and NRW-100 is achieved in less than 2 minutes. In the case of sorption from salt solutions the equilibrium takes about 5 minutes for the domestic cationite KU-2 and 2 minutes for NRW-100. The values of ion exchange equilibrium constants from aqueous solutions of nitrates do not exceed 1.3. The use of a mixed ionite bed allows getting complete cation exchange capacity due to the irreversibility of the process. The separation coefficients for the cesium-lithium (sodium, potassium) pairs are measured in static conditions. Preferred ion exchange sorption of cesium-137 in relation to the other alkali metals under dynamic conditions is shown.

Обозначения и аббревиатуры

с – концентрация (М)
АЭС – атомная электростанция
ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор
ВХР – водно-химический режим
ОЕ – обменная емкость
V – объем раствора, мл
ИО – ионный обмен

Введение

Ранее публиковались материалы о получении наночастиц с включением рения [1, 2], причем для очистки полученного коллоидного препарата использовался главным образом ионный обмен. В развитие тематики публикуются полученные результаты.

Атомная энергетика в нашей стране в основном развивается по пути создания крупных ядерных реакторов на тепловых нейтронах с водным теплоносителем [3]. В первом контуре при работе блока АЭС с ВВЭР на мощности применяется слабощелочной восстановительный аммиачно-калиевый ВХР с борной кислотой.

Для очистки воды, идущей на заполнение и подпитку основных и вспомогательных контуров АЭС, для поддержания заданного водно-химического режима блока и доочистки воды от радионуклидов, широко используются иониты органического происхождения: сильнокислотный катионит КУ-2-8 и сильноосновный анионит АВ-17-8.

Сильнокислотные и сильноосновные материалы производятся сополимеризацией стирола с дивинилбензолом или диизопренилбензолом, которые дают наиболее устойчивые в механическом и хими-

ческом отношении сополимеры с высокой однородностью гранул.

В процессе эксплуатации реактора в первый контур попадают ионы цезия-137, который образуется при делении ядер урана-235 с выходом 6,27 %.

Удаление из воды радионуклидов с помощью ионного обмена основано на том, что многие из них находятся в воде в ионном состоянии или в виде коллоидов, которые при соприкосновении с ионитом разрушаются и сорбируются фильтрующим материалом [4].

На полноту поглощения радионуклидов ионитами большое влияние оказывает содержание в воде макроколичеств неактивных элементов, являющихся аналогами радионуклидов. Например, для цезия таковыми являются натрий, калий и литий.

1. Экспериментальная часть

1.1. Приборы

1. Весы технические, ГОСТ 24104-88
2. Магнитная мешалка «ПЭ-6100», «ЭКОХИМ»
3. Гамма-спектрометр, «Прогресс 5.1.», «Амплитуда»
4. Ионообменная колонка на 5 мл
5. Ионселективный электрод ЭЛИС-121К, ЗАО «ПромПрибор»
6. Ионселективный электрод ЭЛИС-121NO₃, ЗАО «ПромПрибор»
7. pH-метр/иономер, НПП «Эконикс»

1.2. Основные реактивы

1. CsNO₃, ХЧ, ТУ 6-09-4099-84
2. KNO₃, ХЧ, ГОСТ 4217-77, ЛабТех
3. KCl, ХЧ, ГОСТ 4234-77, ЛабТех

4. КОН, ЧДА, ГОСТ 24363-80, ООО «Химстрой-снаб»
5. HCl, ОС.Ч., «20-4», ГОСТ 14261-77
6. NaOH, ЧДА, ТУ 6-09-5393-88
7. $[^{137}\text{Cs}]\text{CsNO}_3$, ХЧ, ГОСТ 6985-61
8. Фенолфталеин, ГОСТ 4919.1-77
9. Метиловый оранжевый, ГОСТ 2263-79
10. Вода дистиллированная
11. HNO_3 , ОСЧ, ГОСТ Р 53789-2010
12. LiOH, ХЧ, ТУ 6-09-3763-78

1.3. Материалы

1. Смола ионообменная NRW-100, PuroliteSRL, 771P/07/5
2. Смола ионообменная NRW-600, PuroliteSRL, 366Q/07/5
3. Смола ионообменная КУ-2

Методика расчета обменной емкости сильнокислотных катионитов

Навеску катионита (0,5 г) в H^+ - форме помещают в 20-мл флакон, приливают 20 мл раствора щелочного металла с концентрацией 0,1 моль/л. Для быстрого достижения равновесия эксперимент проводят при интенсивном перемешивании. Через 2-6 мин на анализ отбирают 2 мл аликвоты. Титрование проводят в зависимости от образующегося соединения раствором гидроксида щелочного металла либо кислотой с концентрацией 0,1 моль/л, в присутствии индикатора метилового оранжевого или смешанного (метиленовый синий и метиловый красный). Расчет обменной емкости (ОЕ) (мг-экв/мл) проводят по формуле:

$$\text{ОЕ} = \frac{\frac{V_{\text{ал}}}{V_{\text{титр}}} \cdot c_{\text{титр}} \cdot V_{\text{общ}}}{V_{\text{см}}}$$

где, $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, отбираемый на анализ, мл, $V_{\text{титр}}$ – объем раствора, израсходованного на титрование, мл, $V_{\text{общ}}$ – начальный объем раствора, мл, $V_{\text{см}}$ – объем ионообменной смолы, мл, $c_{\text{титр}}$ – концентрация раствора для титрования, моль/л.

Результаты и обсуждение

Одной из основных характеристик ионитов является полная обменная емкость, которая соответствует эквивалентному количеству активных ионогенных групп и является постоянной величиной ионита. Для ее определения используют реакции ионообмена в результате которых образуется малодиссоциирующее соединение. Общий механизм необратимой ионообменной сорбции однозарядных ионов на сульфокислотных катионитах можно представить в следующем виде:



При избытке количества катионов металла во взаимодействующем с ионитом растворе наблюдается насыщение смолы [5].

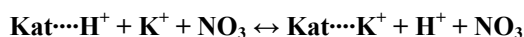
Полная обменная емкость отечественного катионита КУ-2 (1,63 мг-экв/мл) по экспериментальным данным превышает полную обменную емкость катионита NRW-100 (1,47 мг-экв/мл). Причем, зна-

чения постоянной обменной емкости в условиях необратимой сорбции достигают максимума менее чем за 2 мин.

По экспериментальным данным, скорость достижения постоянного значения обменной емкости при сорбции из солевых растворов на отечественном ионите КУ-2 равна 5 мин, на NRW-100 – 2 мин.

За указанные промежутки времени определены обменные емкости исследуемых ионообменных смол при сорбции из 0,1 моль/л раствора нитрата калия. Значения для КУ-2 и NRW-100 соответственно равны 1,39 мг-экв/мл и 1,16 мг-экв/мл.

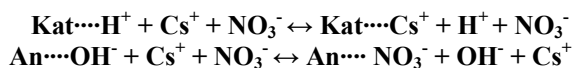
Механизм взаимодействия катионита с солевым раствором можно представить следующим уравнением:



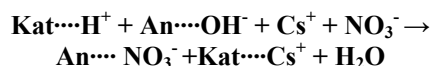
В результате ИО образуется азотная кислота (сильный электролит), т.е. реакция является обратимой и из-за присутствия H^+ -катионов в конечном растворе (которые способны вытеснять ионы металлов) равновесие частично сдвигается влево. Этим объясняется уменьшение обменной емкости сильнокислотных катионитов при сорбции из солевых растворов.

Для того чтобы сорбция стала необратимой, был выполнен эксперимент со смешанной загрузкой катионит-анионит в соотношении объемов: 1:1; 1:2; 1:4.

Условно механизмы взаимодействия нитрата цезия с катионитом и анионитом можно представить следующим образом:



Тогда суммарная реакция сорбции на смешанной шихте будет иметь вид:



Процесс становится необратимым, реализуется полная обменная емкость ионообменной смолы.

Следующим шагом стало определение константы ионного обмена, физический смысл которой заключается в том, что она позволяет дать количественную характеристику способности ионита к обмену с теми или иными ионами из раствора, т.е. выражает преимущественную сорбцию одного из двух обменивающихся ионов. Поэтому константа ионного обмена может быть названа коэффициентом селективности. Константа ионного обмена равна тангенсу угла наклона прямой, изображающей изотерму ионного обмена, к оси абсцисс.

Эксперименты для построения изотерм ионного обмена для раствора нитрата цезия проведены с применением индикатора цезия-137.

Для катионитов NRW-100 (рис. 1.) и КУ-2 (рис. 2.) построены изотермы ионного обмена.

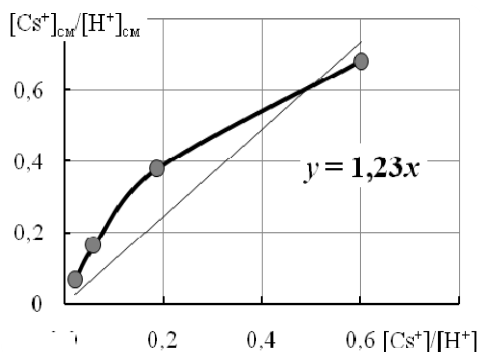


Рис. 1 - Изотерма ионного обмена при сорбции цезия из раствора нитрата на сильнокислотном катионите NRW-100

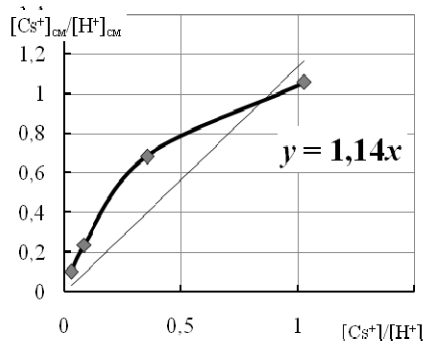


Рис. 2 - Изотерма ионного обмена при сорбции цезия из раствора нитрата на сильнокислотном катионите КУ-2

При извлечении цезия из раствора нитрата и для ионита NRW-100 и КУ-2 реализуется явление селективности (по отношению к H^+ -ионам).

Отклонение изотерм от прямолинейности свидетельствует об отклонении от закона действия масс. Для получения прямых изотерм вместо концентраций растворов необходимо использовать активности.

Основным показателем, определяющим возможность разделения ионов или концентрирования микрокомпонентов, является коэффициент разделения (K_p). Полученные данные эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Коэффициенты разделения для пар ионов цезий – литий (натрий, калий) при сорбции из растворов нитратов на ионообменных смолах NRW-100 и КУ-2

NRW-100		КУ-2	
пара ионов	K_p	пара ионов	K_p
$CsNO_3/LiNO_3$	1,6	$CsNO_3/LiNO_3$	1,4
$CsNO_3/NaNO_3$	1,2	$CsNO_3/NaNO_3$	1,2
$CsNO_3/KNO_3$	1,0	$CsNO_3/KNO_3$	1,1

Полученные результаты можно объяснить, сравнив свойства ионов.

Маленькие, жёсткие, сильно гидратированные ионы лития имеют наименьшую поверхностную плотность заряда и при неспецифической сорбции за

счёт электростатического притяжения, очевидно, сорбируются хуже, чем слабо гидратированные ионы калия и цезия (которые с этой точки зрения мало, но всё же отличаются друг от друга). Рассматривая ионы щелочных металлов, можно установить, что селективность растёт:

- при увеличении радиуса негидратированного иона (наименьшего у лития и наибольшего у цезия);
- при уменьшении радиуса гидратированного иона (наибольшего у лития и наименьшего у цезия);
- при уменьшении энергии гидратации ионов (наибольшей у лития и наименьшей у цезия);
- при уменьшении степени гидратации соответствующей моноформы ионита (наибольшей у лития и наименьшей у цезия).

Наиболее вероятным объяснением разделения ионов является изменение гидратации при их переходе из фазы разбавленного внешнего раствора в концентрированный ионитный раствор. Каких-либо специфических эффектов здесь нет, коэффициенты разделения невелики.

Перенос из раствора в ионит более селективно сорбируемого иона (например, цезия) сопровождается меньшей затратой энергии на его частичную дегидратацию и наибольшим выделением энергии при электростатическом взаимодействии с функциональной группой. Свойства ионов калия и цезия близки, поэтому разделения может не наблюдаться.

Для проверки возможности реализации селективности ионообменной сорбции ионов калия (натрия) и цезия в динамическом режиме был выполнен эксперимент в колонке (высота – 120 мм, внутренний диаметр – 5 мм, скорость пропускания 2-4 мл/мин) из 0,1 моль/л щелочного раствора с радиоактивной меткой Cs-137.

Проскоки калия и цезия наблюдаются одновременно (с погрешностью не более 5 %). В динамических условиях данные ионы не разделяются.

Для пары ионов цезий – натрий в динамических условиях наблюдается разделение (также как и в статических). Очевидно, что при малых скоростях прохождения раствора через слой ионообменной смолы лимитирующей стадией является диффузия внутри зерна ионита.

Литература

1. Гуревич П.А., Билялова Г.А., Богородская М.А. Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15, № 17 с. 21-25.
2. Гуревич П.А., Билялова Г.А., Богородская М.А. Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 1 - с. 22-25.
3. Обзор ядерных технологий, Доклад Генерального директора МАГАТЭ на 55-й очередной сессии 26 июня 2011. Генеральная конференция МАГАТЭ (язык оригинала: англ)
4. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда/ Под редакцией акад. А.П.Александрова. М.: Энергоатомиздат, 1984.
5. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, под ред. В.Г.Дебабова, М: Химия, 1965. – 200 с.